

## ESTUDIO 3

# Análisis de la radiactividad en aguas del Balneario de San Nicolás (Almería)

**Title in English:** *Radioactivity analysis of San Nicolás Spa water*

M.<sup>a</sup> Antonia Simón Arauzo\*, M.<sup>a</sup> del Carmen Heras Íñiguez, José Antonio Suárez Navarro, Catalina Gascó Leonarte, Beatriz Romero del Hombrebueno Pozuelo, José Antonio Trinidad Ruiz, Ana M.<sup>a</sup> Suáñez Fidalgo

Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica. Departamento de Medioambiente (CIEMAT), Avda. Complutense 40, 28040 Madrid. \*simon.arauzo@ciemat.es

An. Real. Acad. Farm. Vol 83, Special Issue (2017) pp. 54-62.

RESUMEN	ABSTRACT
<p>Se ha realizado el estudio radiológico del agua del manantial del Balneario de San Nicolás en la provincia de Almería. Este estudio ha consistido en la determinación cuantitativa de los radionucleidos naturales más importantes desde el punto de vista de la protección radiológica existentes en las aguas del balneario. La medida del contenido radiactivo de las aguas constituye un tema cuyo estudio resulta de gran interés. Las aguas con elementos radiactivos disueltos pueden producir, como consecuencia directa de su consumo, dosis de irradiación interna tanto por ingestión como por inhalación de estos elementos. Debido a esto es necesario, en algunos casos, proceder al análisis y posterior evaluación de la dosis asociada a este consumo.</p>	<p>Radioactivity analysis of San Nicolás Spa water was carried out by the CIEMAT Laboratory of Environmental Radioactivity. With this aim the most important natural radionuclides were determined in water from spring water. The measurement and knowledge of radioactivity level in water is an interesting and convenient topic. The consumption of water which has dissolved some radionuclides could lead to internal irradiation both by ingestion and by inhalation. Therefore it is necessary, in some cases, to determine the water radioactivity level in order to assess the dose.</p>
<p><b>Palabras clave:</b> Radiactividad; Radionucleido; Periodo de semidesintegración; Series radiactivas.</p>	<p><b>Keywords:</b> Radioactivity; Radionuclides; Half live; Radioactive series.</p>

### 1. INTRODUCCIÓN

La Unidad de Radioactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica del departamento de Medio Ambiente del CIEMAT ha realizado un estudio de la radiactividad en el manantial del Balneario de San Nicolás. Este trabajo está englobado dentro de un estudio más amplio sobre las características generales de los

balnearios españoles en el que se incluyen las características radiológicas de sus aguas mineromedicinales.

Las aguas subterráneas que circulan por la corteza terrestre constituyen agentes fundamentales en los procesos geológicos de formación. Siendo un solvente natural complejo y dinámico, el agua participa tanto en los procesos de disolución y transporte como en las reacciones químicas y en la transferencia de calor, gases y elementos químicos. Como consecuencia de ello es el principal medio de dispersión y transporte de los elementos radiactivos naturales a través de la biosfera y de los niveles tróficos hasta alcanzar al hombre.

Los isótopos radiactivos que habitualmente se encuentran presentes en el agua, a excepción del  $^{40}\text{K}$ , tritio y carbono-14 que son de origen cosmogénico, proceden de las series radiactivas naturales de los radionucleidos primarios  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ , que se encuentran distribuidos abundantemente, aunque de forma desigual, en la corteza terrestre (Figura 1).

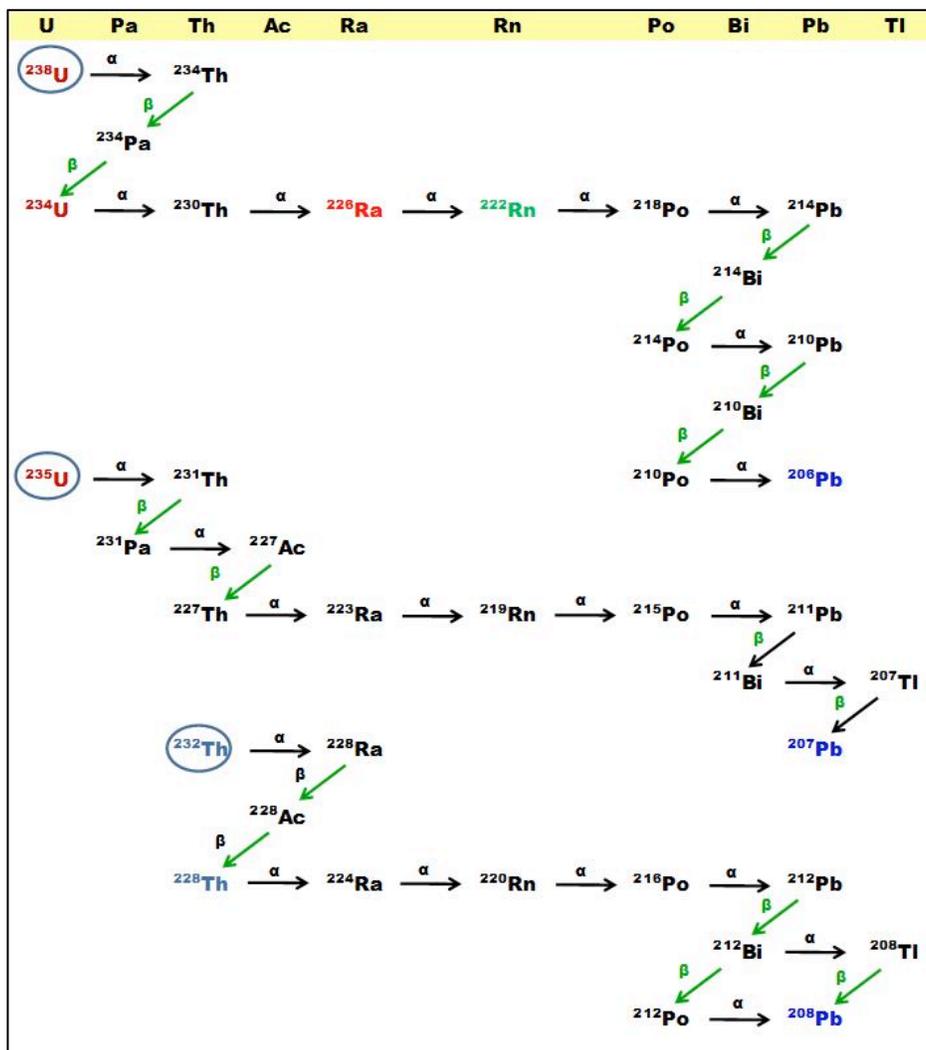


Figura 1. Series radiactivas naturales.

Los radionucleidos cabeza de las series radiactivas son denominados radionucleidos primigenios, ya que proceden de los primitivos materiales que se acumularon en la formación de la tierra, y por sus largos periodos de semidesintegración están aún presentes. La mayor parte de los otros radionucleidos miembros de las series son de periodos más cortos y se están produciendo continuamente por la desintegración de sus precursores, de periodos largos.

La mayor o menor concentración de estos radionucleidos en las aguas viene condicionada no sólo por la mayor abundancia en el terreno sino también por las características físico-químicas de cada uno de ellos individualmente (solubilidad, etc.). Ello hace que los equilibrios radiactivos seculares entre los radionucleidos existentes en los terrenos se alteren radicalmente en las aguas que los disuelven y acumulan. Un caso típico es el  $^{222}\text{Rn}$ , cuya actividad en agua suele ser mucho mayor que la de su progenitor el  $^{226}\text{Ra}$ , de características físico-químicas distintas, a pesar de su periodo de semidesintegración mucho más corto.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Muestras**

Las muestras se tomaron en septiembre de 2015 en tres puntos de surgencia denominados como Sillero, San Marcos y Alsina. Para el análisis del radón se utilizaron envases de tipo Marinelli de 500 mL de capacidad que se llenaron hasta el borde y se cerraron herméticamente, se anotó la hora exacta de la toma de muestra y se midieron en el laboratorio antes de las 72 horas.

Para el resto de los análisis se tomaron 10 L de agua en dos garrafas de polipropileno y se acidularon con  $\text{HNO}_3$  hasta pH inferior a 2.

### **2.2. Índices de actividad alfa y beta total**

Los llamados índices de radiactividad alfa total y beta total, proporcionan una estimación orientativa del contenido de la radiactividad en el agua, su medida es sencilla y permite decidir sobre la necesidad de realizar determinaciones específicas de los posibles radionucleidos presentes.

Estas medidas proporcionan valores referidos al contenido global de emisores alfa referidos al  $^{241}\text{Am}$  y de emisores beta referidos al  $^{90}\text{Sr}$  en equilibrio con el  $^{90}\text{Y}$ .

La determinación del índice de actividad alfa se ha realizado mediante la técnica de coprecipitación y medida por centelleo sólido de sulfuro de cinc (Ag), y los

de actividad beta total mediante evaporación y medida por contador proporcional de flujo de gas (1,2).

### 2.3. Determinación de radionucleidos específicos

La selección de los radionucleidos a determinar se ha basado fundamentalmente en criterios de peligrosidad radiológica, según su contribución a las dosis del hombre por ingestión o inhalación. Siguiendo este criterio se ha elegido en primer lugar el  $^{222}\text{Rn}$  y su progenitor el  $^{226}\text{Ra}$ , que son los principales contribuyentes de la radiactividad de la serie del  $^{238}\text{U}$ , debido a sus descendientes de periodo de semidesintegración corto, con los cuales alcanza rápidamente el equilibrio. Los restantes radionucleidos seleccionados han sido fundamentalmente aquellos de periodo de semidesintegración largo, que son los únicos que se pueden determinar en la práctica aunque se haya roto el equilibrio radiactivo entre los diferentes radionucleidos de la serie.

Los radionucleidos estudiados han sido los siguientes:

#### $^{222}\text{Rn}$

En general, el mayor porcentaje de radiactividad de las aguas subterráneas se debe a la presencia de  $^{222}\text{Rn}$ . Debido a sus propiedades físico-químicas se produce una acumulación de radón en el agua que da lugar a valores de actividad muy superior a la debida al simple equilibrio radiactivo con su progenitor. Por otra parte, la presencia de  $^{222}\text{Rn}$  juega un papel primordial en la actividad total de las aguas, no sólo por su propia radiactividad sino porque es el precursor de una serie de radionucleidos de periodos de semidesintegración cortos, tales como el  $^{214}\text{Pb}$  ( $T_{1/2}= 26,8$  minutos) y  $^{214}\text{Bi}$  ( $T_{1/2}=19,8$  minutos), que contribuyen en gran medida a los valores de actividad encontrada en las aguas.

El  $^{222}\text{Rn}$  pertenece a la serie radiactiva del  $^{238}\text{U}$ , forma parte de los gases nobles, grupo de elementos químicos de muy poca reactividad química, por lo que su disolución y arrastre por el agua se realiza mediante procesos físicos.

Los métodos de medida “in situ” en el propio manantial son menos sensibles y precisos que los métodos de determinación de radón en el laboratorio, que es como se han realizado en este estudio.

La determinación del  $^{222}\text{Rn}$  se realiza por medida directa mediante la técnica de espectrometría gamma (3). El cálculo de la actividad se realiza sobre los fotopicos del  $^{214}\text{Pb}$  y  $^{214}\text{Bi}$ , en equilibrio con el  $^{222}\text{Rn}$  (3). El equipo utilizado es un detector de germanio intrínseco “reverse” (Rege) con su correspondiente cadena electrónica asociada. El detector está rodeado con un blindaje de plomo de 10 cm. de espesor para reducir el fondo.

### **<sup>226</sup>Ra**

El <sup>226</sup>Ra es un radionucleido emisor alfa con un periodo de semidesintegración  $T_{1/2}=1600$  años y es el precursor del <sup>222</sup>Rn. Su determinación en agua se realiza mediante una separación radioquímica del radio utilizando portador de bario (4). Las medidas se realizan con un detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc a distintos intervalos de tiempo a partir del momento de separación y mediante el planteamiento y resolución de un sistema de ecuaciones simultáneas se obtienen las actividades de <sup>226</sup>Ra y <sup>224</sup>Ra.

### **<sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U, <sup>234</sup>U**

Los isótopos de uranio se han determinado utilizando la técnica de espectrometría alfa, previa separación radioquímica y deposición electrolítica sobre un disco de acero inoxidable, utilizando como patrón interno el <sup>232</sup>U (5).

### **<sup>230</sup>Th, <sup>232</sup>Th, <sup>228</sup>Th**

Los isótopos de torio se han determinado por la espectrometría alfa (6) previa separación radioquímica y utilizando como patrón interno el <sup>229</sup>Th.

El <sup>230</sup>Th pertenece a la serie radiactiva natural del <sup>238</sup>U y tiene un periodo de semidesintegración  $T_{1/2}=80.000$  años. Su determinación es muy importante por tratarse de un radionucleido muy restrictivo desde el punto de vista de protección radiológica, dado que es un emisor alfa con un periodo de semidesintegración muy largo.

### **<sup>210</sup>Po**

El Po-210 es un radionucleido emisor alfa con un periodo de semidesintegración de  $T_{1/2}=138,4$  días. Es descendiente directo del <sup>210</sup>Pb y <sup>210</sup>Bi, que a su vez provienen de la cadena de desintegración del <sup>222</sup>Rn. Su determinación en agua se realiza mediante un autodepósito sobre disco de plata en medio reductor, citrato sódico y bismuto en baño de agua termostaticado (7). El rendimiento químico del procedimiento se determina por medio de un trazador de <sup>209</sup>Po. La medida se realiza mediante espectrometría alfa de alta sensibilidad y bajo fondo con detector de Si implantado.

### **<sup>40</sup>K**

El <sup>40</sup>K es un emisor beta-gamma con un periodo de semidesintegración  $T_{1/2}=1.28E+09$  años. Su determinación se realiza por espectrometría de emisión atómica, considerando que su actividad específica es de 0,02769 Bq/mg. (2)

### <sup>3</sup>H

El tritio es un emisor beta con un periodo de semidesintegración  $T_{1/2}=12,33$  años. Su determinación se puede llevar a cabo mediante destilación y medida directa por centelleo líquido, o por concentración electrolítica y medida por centelleo líquido (8). Mediante concentración electrolítica los límites de detección son veinte veces menor que los de medida directa.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestra la actividad obtenida para los diferentes radionucleidos, expresada Becquerelios/L y su incertidumbre asociada para un factor de  $k = 2$ .

Tabla 1. Resultados del estudio radiológico del agua del Balneario de San Nicolás

<i>Análisis</i>	<i>Actividad Bq/L</i>		
	<b>SILLERO</b>	<b>ALSINA</b>	<b>SAN MARCOS</b>
Alfa total	4,12 ± 0,06	3,70 ± 0,05	6,80 ± 0,08
Beta total	1,20 ± 0,11	1,18 ± 0,16	1,59 ± 0,14
<sup>238</sup> U	0,019 ± 0,003	0,34 ± 0,04	0,015 ± 0,002
<sup>234</sup> U	0,048 ± 0,007	0,81 ± 0,09	0,033 ± 0,004
<sup>230</sup> Th	0,0018 ± 0,0006	0,0018 ± 0,0006	0,0032 ± 0,0007
<sup>226</sup> Ra	1,15 ± 0,16	0,98 ± 0,01	1,90 ± 0,03
<sup>222</sup> Rn	1,10 ± 0,07	66,29 ± 1,33	40,97 ± 1,67
<sup>210</sup> Po	0,10 ± 0,09	0,24 ± 0,02	0,43 ± 0,04
<sup>235</sup> U	0,0008 ± 0,0004	0,013 ± 0,002	0,0009 ± 0,0004
<sup>232</sup> Th	0,0009 ± 0,0004	0,0012 ± 0,0004	0,0016 ± 0,0004
<sup>228</sup> Th	0,0011 ± 0,0004	0,0028 ± 0,0007	0,0055 ± 0,0008
Tritio	ND	ND	ND
<sup>40</sup> K	0,086 ± 0,002	0,081 ± 0,002	0,090 ± 0,002

ND: no detectable

Según el Vademecum de aguas mineromedicinales españolas (9) se clasifican como aguas radiactivas las que tienen más de 67,3 Bq/L de <sup>222</sup>Rn, por lo que estas aguas no deben considerarse como tales en los puntos de surgencia de Sillero y San Marcos ya que su actividad no supera estos niveles, pero sí en el de Alsina. Ninguno de los puntos de surgencia, superan los niveles paramétricos establecidos en el RD 314/2016 para las aguas de consumo humano de 100 Bq/L (10).

El valor del índice de actividad alfa total, supera el valor establecido para el cálculo de dosis indicativa (0,1 Bq/L) en el RD 314/2016. A la vista de los resultados, el <sup>226</sup>Ra y su descendiente el <sup>222</sup>Rn serían los principales contribuyentes de esta actividad.

El valor del índice de actividad beta total, también supera el valor establecido para el cálculo de dosis indicativa (1 Bq/L) en el RD 314/2016. Ni los niveles de <sup>40</sup>K ni los de tritio justifican estos índices, por lo que al igual que en el índice alfa serían los descendientes del <sup>226</sup>Ra en este caso el <sup>214</sup>Pb y el <sup>214</sup>Bi los mayores contribuyentes.

En el Vademecum de aguas mineromedicinales españolas los niveles radiactividad descritos para el Balneario de San Nicolás son superiores para el <sup>222</sup>Rn a los detectados por nosotros (190 vs 66, 3), mientras que son inferiores los índices de actividad alfa total (1,63 vs 4,9) promedio de los tres puntos y el índice de actividad beta total (0,47 vs 1,3) promedio de los tres puntos.

Como puede observarse en la tabla 2, la actividad del resto de isótopos analizados pueden considerarse normal dentro de los valores encontrados en otros balnearios estudiados. En esta tabla se muestran los valores promedios de los puntos de surgencia analizados.

**Tabla 2. Relación de los resultados radiológicos de los balnearios estudiados.**

BALNEARIO	Alfa total	Beta total	<sup>238</sup> U	<sup>234</sup> U	<sup>232</sup> Th	<sup>226</sup> Ra	<sup>222</sup> Rn	<sup>210</sup> Pb	<sup>210</sup> Po	<sup>238</sup> U	<sup>232</sup> Th	<sup>232</sup> Th	<sup>3</sup> H	<sup>40</sup> K
Alange (Badajoz)	8,1E-02	2,5E-01				3,0E-02							7,0E-02	
Fitero (Navarra)	2,3E+00	2,4E+00				2,4E+00		ND	3,3E-03					
La Toja (Pontevedra)	4,8E+01	9,5E+01			3,1E+00	1,1E+01	2,7E+02	ND	7,5E+00					
Lugo (Lugo)	2,8E+01	8,3E+01				3,0E-01		1,6E-01	1,0E-01					
Blancafort (Barcelona)	ND	1,0E-01			2,2E-01	ND	1,4E+01	4,0E-03			ND			
Cofrentes (Valencia)	1,5E-01	1,0E+00			ND	1,0E-01	2,0E+00	ND						ND
Carratraca (Málaga)	1,7E+00	1,5E+00	5,8E-02	6,4E-02	1,3E-02	5,0E-01	4,5E+01	ND		2,7E-03	6,5E-03			
El Paraíso (Teruel)	1,7E+00	2,8E+00	2,9E-02	4,2E-02	3,2E-03	1,6E+00	4,3E+01	7,0E-02	2,8E-02	1,4E-03				
Alhama (Granada)	4,8E-01	4,4E-01	7,3E-03	8,4E-03	1,1E-03	1,8E-01	8,7E+00	2,0E-02	2,0E-03	4,0E-03				ND
Jaraba (Zaragoza)	1,1E-01	1,1E-01	2,4E-02	4,7E-02	1,1E-03	1,7E-02	ND	ND	2,8E-03	3,4E-03	4,3E-03			ND
Cervantes (C. Real)	8,3E-02	5,8E-01	2,1E-03	3,5E-03	3,7E-03	1,3E-02	7,0E+00	ND	2,0E-03	9,0E-04	1,3E-03	2,3E-03		ND
P. Viego (Santander)	1,5E+00	2,5E-01	1,5E-01	2,8E-01	3,3E-02	8,3E-01	1,7E+01	ND		5,6E-04	9,3E-03	9,4E-03		
Valdelateja (Burgos)	1,9E-01	2,1E-01	1,0E-03	3,6E-03	3,1E-02	6,2E-02	7,3E+00	ND	1,8E-03	nd	1,8E-02	2,1E-02		ND ND
Alicún de las Torres (Granada)	5,9E-01	1,1E+00	2,3E-02	3,7E-02	2,9E-02	1,8E-01	1,4E+01	3,0E-02	1,1E-02	8,9E-04	ND	7,2E-03		ND
Baños de la Concepción (Albacete)	2,5E-01	1,8E-01	1,8E-02	4,5E-02	1,0E-02	8,0E-02	3,0E-02	7,0E-03	4,0E-03	7,0E-04	ND	1,2E-02		ND
El Raposo (Badajoz)	1,1E-01	5,0E-02	1,1E-02	5,0E-02	1,0E-02	1,0E-02	9,8E+00	6,0E-03	3,0E-03	3,0E-03	ND	6,8E-04		4,0E-04
Villa de Olmedo (Valladolid)	6,9E-01	1,9E+00	2,7E-01	5,2E-01	9,0E-04	1,9E-01	3,1E+00	ND	2,0E-02	1,1E-02	ND	6,1E-04		ND ND
Villavieja (Castellón)	9,9E-01	5,9E-01	5,7E-02	7,8E-02	ND	4,0E-01	1,8E+02	8,8E-02	2,0E-02	2,0E-03	ND	ND		ND ND
S. Nicolás (Almería)	4,9E+00	1,3E+00	1,2E-01	3,0E-01	2,3E-03	1,3E+00	3,6E+01	6,0E-04	2,6E-01	4,9E-03	1,2E-03	3,1E-02		ND 8,6E-02

#### **4. CONCLUSIONES**

No se ha detectado isótopos radiactivos de origen artificial en las aguas del Balneario de San Nicolás. La actividad alfa y beta detectada es debida principalmente a la presencia de radionucleidos de origen natural pertenecientes fundamentalmente a la serie radiactivas del  $^{238}\text{U}$ .

Las aguas del Balneario de San Nicolás pueden considerarse radiactivas en el punto de surgencia de Alsina. El radón es un gas noble y como tal desaparece en ambientes ventilados por lo que no representaría ningún problema en la utilización del agua por vía tópica o por vía oral, pero su utilización por vía inhalatoria debería hacerse asegurando una buena ventilación.

#### **5. REFERENCIAS**

1. Trinidad JA, Romero del Hombrebueno B. Determinación de la actividad alfa total en aguas por centelleo sólido (RA/PT-L501). Madrid: CIEMAT, Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica, Dpto. de Medio Ambiente, 2015.
2. Simón MA, Heras MC, Morillas A. Determinación del índice de actividad beta total y beta resto en aguas mediante contador proporcional. (RA/PT-L204) Madrid: CIEMAT, Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica, Dpto. de Medio Ambiente, 2015.
3. Suárez JA. Determinación de emisores gamma en muestras ambientales. (RA/PT-L301) Madrid: CIEMAT, Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica, Dpto. de Medio Ambiente, 2013.
4. Gómez V, Heras MC, García MR. Procedimiento para la determinación de Ra-226 y Ra-224 en aguas y en suelos, mediante separación radioquímica y posterior medida alfa con contador proporcional de flujo continuo de gas o contador de centelleo (PR-X2-04). Madrid: CIEMAT, Dpto. de Impacto Ambiental de la Energía, 1994.
5. Heras MC, Gómez V, García MR, Pozuelo M, Gracia JA. Procedimiento para la separación radioquímica y determinación mediante espectrometría alfa de uranio en aguas, suelos, sedimentos y muestras biológicas. (PR-X2-09). Madrid: CIEMAT, Dpto. de Impacto Ambiental de la Energía, 1996.
6. Trinidad JA, Romero del Hombrebueno B. Determinación de torio isotópico en muestras ambientales por espectrometría alfa. (RA/PT-L503). Madrid: CIEMAT, Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica, Dpto. de Medio Ambiente, 2016.

7. Gascó C. Determinación de Po-210 y Pb-210 en muestras ambientales por espectrometría alfa. (RA/PT-L404). Madrid: CIEMAT, Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica, Dpto. de Medio Ambiente, 2013.
8. Romero del Hombrebueno B, Trinidad JA. Determinación de la actividad de tritio en aguas por centelleo líquido. (RA/PT-l502). CIEMAT, Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica, Dpto. de Medio Ambiente, 2015.
9. Vademecum de aguas mineromedicinales españolas. Madrid: Instituto de Salud Carlos III. Madrid, 2003.
10. Real Decreto 314/2016 por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE nº 183, 30-07-2016.